Ueber die

# Einwirkung von Phenylcyanat

auf

# Polyhydroxylverbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG I. B.

VORGELEGT

VON

HERMANN TESMER

AUS WITTENBERGE.

Berlin 1886.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/lA41550827_0045

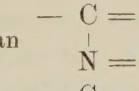
Die Cyanverbindungen sind durch zahlreiche Additionsreaktionen ausgezeichnet, welche durch die mehrfache Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und Stickstoffatom der Cyangruppe bedingt sind.

Zu diesen Reaktionen gehört zunächst die Addition mehrerer Moleküle ein und derselben Verbindung untereinander, welche mit dem Namen Polymerisation bezeichnet wird und bei den meisten Cyanderivaten beobachtet worden ist.

So kennt man von Cyan $N \equiv C - C \equiv N$ ein Polymeres, das Paracyan, dessen Molekulargrösse zwar nicht bekannt, das aber jedenfalls durch solchen Zusammentritt mehrerer Cyanmoleküle entstanden ist.

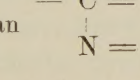
Ähnliche polymere Cyankomplexe wie:

Dicyan



und

Tricyan



haben wir auch in den der Gruppe der sogenannten Blutlaugensalze angehörigen Doppelsalzen gewisser Schwermetalle anzunehmen, deren vollständig abweichendes Verhalten von den übrigen Doppelcyaniden in einer solchen Annahme am besten seine Erklärung findet.

Von den Halogenverbindungen des Cyans vermag sich das Chlor- sowie auch das Bromcyan unter Zusam-

mentritt dreier Moleküle zu Trichlor- bezw. Tribromcyan zu polymerisiren.

Einer solchen Tendenz der Cyansäure- und Sulfocyansäureester sowie der Isocyansäureester verdanken auch die entsprechenden trimolekularen Cyanurderivate ihre Entstehung.

Ferner vermag das Cyanamid unter Zusammentritt zweier Moleküle in das polymere Dicyandiamid überzugehen, während sich die alkylirten Cyanamide vorzugsweise leicht in die trimolekularen Verbindungen, die Melamine, verwandeln.

Dies Additionsvermögen der Cyanverbindungen kommt aber auch anderen Körpern gegenüber zum Ausdruck.

So vereinigt sich das eben erwähnte Cyanamid unter gewissen Bedingungen direkt mit Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak unter Bildung von Harnstoff, bezw. Sulfoharnstoff und Guanidin.

Höchst interessante Additionsreaktionen mit anderen Körpern zeigen ferner die Nitrile $R - C \equiv N$. Mit nascirendem Wasserstoff gehen dieselben unter Lösung zweier Bindungen in Amine über, mit Schwefelwasserstoff entstehen Thioamide, und mit Brom und Bromwasserstoff vereinigen sie sich zu Verbindungen, welche den durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide erhaltenen Amid- und Imidchloriden analog sind. Die aus den letzteren mit Alkoholen entstehenden Imidoäther werden auch direkt aus den Nitrilen und Alkoholen in Gegenwart von Salzsäure erhalten, wie sich auch die aus den Imidchloriden mit Ammoniak und Aminen erhältlichen Amidine durch direkte Addition an Nitrile bilden.

Ähnlich den Nitrilen vermögen sich auch die ihnen isomeren Isonitrile oder Carbylamine $R - N \equiv C$ mit Chlorwasserstoffsäure zu krystallinischen Verbindungen

zu vereinigen und die aromatischen Isonitrile unter Addition von Schwefelwasserstoff in Thioformamide überzugehen.

Eine von den bisherigen Additionen insofern abweichende Reaktion der Isonitrile, als sie auf einer Änderung der Valenz des Stickstoffs beruht und durch Sättigung der dabei am Kohlenstoff frei gewordenen zwei Valenzen eine Anlagerung nur an diesem Theil der Cyangruppe stattfindet, ist die von Gautier[1]) entdeckte, beim Erhitzen der Carbylamine mit Quecksilberoxyd vor sich gehende Addition von Sauerstoff unter Bildung der Isocyansäureester:

$$R - \overset{V}{N} \equiv C, \quad R - \overset{III}{N} = C =, \quad R - \overset{III}{N} = CO.$$

Es möge mir gestattet sein, auf diese interessante Klasse von Verbindungen, deren aromatischer Repräsentant, der Phenylester, in Bezug auf eine wichtige Additionsreaktion Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen ist, in Kürze etwas näher einzugehen.

Die Alkylester der Isocyansäure wurden im Jahre 1848 von Würtz[2]) entdeckt und von diesem Forscher durch Destillation von alkylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat erhalten. In analoger Weise entstehen sie auch aus Jodalkylen und Silbercyanat.

Sie bilden leicht flüchtige, heftig und erstickend riechende Flüssigkeiten, welche sich durch grosse Reaktionsfähigkeit auszeichnen.

Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie in Kohlensäure und primäre Amine nach der Gleichung:

$$RNCO + 2\,KOH = K_2CO_3 + RNH_2.$$

Mit wässrigen Säuren verläuft die Reaktion in analoger Weise, indem freie Kohlensäure und das Aminsalz der zur Zersetzung angewandten Säure entstehen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 149, 313.

[2]) Annales de chimie et de physique [3] 42.

Ausser diesen Zerfallsreaktionen der Isocyansäureester hat ihr Entdecker auch sehr glatt verlaufende Additionsreaktionen, von denen des leichten Übergangs in die trimolekularen Isocyanursäureester bereits oben Erwähnung gethan worden ist, kennen gelehrt. So vereinigen sich die Isocyansäureester mit Ammoniak, sowie mit primären und secundären Aminen leicht unter Bildung von substituirten Harnstoffen gemäss der Gleichung:

$$CO{=}NR + H\,NH_2 = CO{<}\begin{matrix}NRH\\NH_2\end{matrix}$$

Mit Alkoholen erwärmt, reagiren die Isocyansäureester ebenfalls unter direkter Addition, indem in Folge der Lösung einer Bindung zwischen dem Stickstoff- und Kohlenstoffatom der Wasserstoff der Hydroxylgruppe des Alkohols an den Stickstoff, der Rest OR an die frei gewordene Valenz des Kohlenstoffs tritt und Alkylcarbaminsäureester gebildet werden:

$$CO{=}NR + H\,OR = CO{<}\begin{matrix}NRH\\OR\end{matrix}$$

Dies Verhalten der Isocyansäureester gegenüber den Aminen und Alkoholen giebt uns auch Aufschluss über die mit Wasser verlaufende Reaktion, deren Endprodukte Kohlensäure und substituirter Harnstoff sind. In der ersten Phase dieses Processes findet Addition von Wasser an einen Theil des Isocyansäureesters statt unter Bildung von freier Alkylcarbaminsäure, welche aber wegen ihrer Unbeständigkeit sofort in Kohlensäure und Amin zerfällt, das nun seinerseits mit dem noch unangegriffenen Theil des Esters zu substituirtem Harnstoff zusammentritt.

Alle diese Reaktionen der Isocyansäureester — mit Ausnahme der Polymerisationsfähigkeit — wiederholen sich in vollkommen analoger Weise bei den entsprechenden Schwefelverbindungen, den Senfölen.

Die freie Isocyansäure, welche nur unter 0° beständig und durch ihren leichten Übergang in das polymere Cyamelid ausgezeichnet ist, reagirt mit Alkoholen bei Anwendung gleicher Moleküle ebenfalls unter Bildung von Urethanen, welche sich aber nach Liebig, Wöhler[1]) bei einem Überschuss von Cyansäure mit einem zweiten Moleküle zu Allophansäureestern vereinigen:

$$CONH + C_2H_5OH = NH_2 . CO . OC_2H_5$$

$$NH_2 . CO . OC_2H_5 + CONH = NH_2 . CO . NH . CO . OC_2H_5.$$

Ebenso verhalten sich der Isocyansäure gegenüber alle mehrwerthigen Alkohole, indem jedoch immer nur ein Hydroxyl in Reaktion tritt (Baeyer)[2]).

Von den Würtz'schen Cyansäureestern ist der Phenylester, das sogenannte Carbanil — im Folgenden stets als Phenylcyanat bezeichnet — zuerst von A. W. Hofmann erhalten und in einer Reihe schöner Untersuchungen genauer studirt worden.

Dieser interessante, äusserst reaktionsfähige Körper entsteht nicht auf analoge Weise wie die entsprechenden Alkylester, vielmehr wurde er von seinem Entdecker zuerst bei der trockenen Destillation von Melanoximid[3]) oder bei der Destillation von Oxanilid[4]) mit Phosphorsäureanhydrid erhalten. Ebenso bildet er sich auch, wenn man Carbanilid[5]) oder Carbanilsäureester[6]) der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid unterwirft, sodass die letzte Bildungsweise bis vor kurzem die beste Darstellungsart war.

In neuerer Zeit ist von Hentschel[7]) eine Methode

---

[1]) Poggendorff's Annalen 20, 396.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 114, 157.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 74, 9.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 74, 33.
[5]) Jahresberichte 1858, 348.
[6]) Berichte 3, 655.
[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1284.

beschrieben worden, welche gestattet, den bisher sehr kostbaren Körper leicht in grösserer Menge, sogar technisch darzustellen. Dieselbe basirt auf den folgenden beiden Processen:

$$2\,C_6H_5NH_2 + COCl_2 = CO(NHC_6H_5)_2 + 2\,HCl$$
$$CO(NHC_6H_5)_2 + COCl_2 = 2\,CONC_6H_5 + 2\,HCl,$$

welche sich beim Überleiten von Carbonylchlorid über geschmolzenes salzsaures Anilin vollziehen.

Das Phenylcyanat bildet eine bewegliche, farblose, bei 163° siedende Flüssigkeit von äusserst scharfem, zu Thränen reizendem Geruch, welche in ihrem ganzen Verhalten mit dem der Alkylisocyansäureester übereinstimmt.

Beim Erhitzen mit Alkalien und Säuren tritt Spaltung in Kohlensäure und Anilin ein, und mit Wasser bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure Diphenylharnstoff.

Das Polymerisationsvermögen ist im Phenylcyanat etwas abgeschwächt und bedingt durch die Anwesenheit gewisser Körper. So vermag nach Hofmann[1]) das Triäthylphosphin grössere Mengen in das polymere Dicyanat zu verwandeln, und das trimolekulare Cyanurat entsteht nach den Beobachtungen desselben Forschers[2]) beim Erhitzen von Phenylcyanat mit Kaliumacetat auf 200°.

Dagegen zeichnet es sich durch hervorragendes Additionsvermögen mit anderen Körpern aus.

Nach den neueren Untersuchungen von Leukart[3]) vermag es sich in Gegenwart von Aluminiumchlorid sogar mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu vereinigen. Leukart betrachtet diesen Vorgang indessen nicht als

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 57.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 764.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 873.

eine direkte Addition, sondern nimmt zur Erklärung dieser Reaktion eine zuerst eintretende Bildung von dem Chlorid der Phenylcarbaminsäure an, welches als wahres Säurechlorid befähigt ist, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid im Sinne der Friedel-Craft'schen Reaktion in Wirkung zu treten:

$$C_6H_5NCO + HCl = CO{<}^{NHC_6H_5}_{Cl}$$

$$CO{<}^{NHC_6H_5}_{Cl} + C_6H_6 = CO{<}^{NHC_6H_5}_{C_6H_5} + HCl.$$

Sehr leicht, theilweise sogar unter äusserst heftiger Reaktion verläuft die Addition von Ammoniak und primären und secundären Aminen unter Bildung von substituirten Harnstoffen[1]) und das Zusammentreten mit einwerthigen Alkoholen und Phenolen zu Estern der Phenylcarbaminsäure[2]) (Hofmann).

Diese nach dem schon bei den Isocyansäurealkylestern beschriebenen Vorgang:

$$CO \quad {}^{NC_6H_5} + H \quad OR = CO{<}^{NHC_6H_5}_{OR}$$

entstehenden, auch als Carbanilsäureester bezeichneten Verbindungen sind nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann schön krystallisirte Körper, welche, in Wasser fast unlöslich, sich leicht in Alkohol und Äther lösen. Bei höherer Temperatur zerfallen sie besonders in Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid in ihre Komponenten; beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in Kohlensäure, Anilin und Alkohol ein, während beim Erhitzen mit Anilin Diphenylharnstoff gebildet wird.

Bisher ist diese Additionsreaktion des Phenylcyanats nur mit einwerthigen Alkoholen ausgeführt worden, während sein Verhalten gegen mehrwerthige Alkohole noch nicht Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 74.

[2]) Ebendaselbst u. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 429.

Nachdem jetzt das Phenylcyanat in Folge der technischen Darstellung leicht zugänglich geworden war, veranlasste mich daher Herr Professor Liebermann, welcher bei der Fortsetzung seiner Untersuchung des Chinovits gefunden hatte, dass Phenylcyanat auch mit polyhydrischen Alkoholen reagirt, zu einer Untersuchung in dieser Richtung, zumal diese Reaktion möglicherweise für die Kenntniss und Isolirung von Zuckerarten Interesse haben konnte.

Ich habe dabei auch einige andere Körperklassen in den Kreis dieser Untersuchung gezogen, um festzustellen, wie weit sich die Reaktion zu einem Mittel zur Bestimmung der Zahl von Hydroxylen in Oxyverbindungen eignet.

### Triphenylcarbaminglycerin.

$C_3H_5(O \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_3$.

Diese Verbindung stellt man am zweckmässigsten in der Weise dar, dass man 1 Molekül entwässertes Glycerin mit 3 Molekülen Phenylcyanat im Kölbchen auf vorgewärmtem Sandbade schnell zum Sieden erhitzt. Hierbei tritt beim Beginn des Siedens eine Reaktion ein, welche man unter Schütteln und gelindem Erwärmen zu Ende führt. Zu langes und starkes Erhitzen wirkt ungünstig, indem durch Wasserabspaltung von dem Glycerin dabei mehr oder weniger Diphenylharnstoff gebildet wird.

Aus der zu einem weissen Brei erstarrten Masse entfernt man durch absoluten Äther oder besser Benzol etwas unangegriffenes Phenylcyanat, nimmt nach dem Verjagen des Äthers resp. Benzols und Anfeuchten mit wenigen Tropfen Alkohol etwaiges nicht in Reaktion getretenes Glycerin mit Wasser fort und krystallisirt aus Alkohol um, wobei man den schwer löslichsten, etwas Diphenylharnstoff enthaltenden Theil entfernt.

Die Verbindung bildet ein weisses, in Chloroform, Aceton und Äther lösliches, in Benzol sehr schwer lösliches, elektrisches Pulver. Vom Wasser wird es nur beim Kochen in geringer Menge gelöst, aber sonst nicht verändert. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird, wie auch bei sämmtlichen noch zu beschreibenden Verbindungen, Phenylcyanat abgespalten. Aus Alkohol erhält man die Verbindung in feinen Nädelchen, welche einen diesen Körpern eigenen unscharfen Schmelzpunkt — sie schmelzen von 160—180° — haben und von den grösseren Nadeln etwa beigemischten Diphenylharnstoffs leicht zu unterscheiden sind.

Bei der Analyse gaben:

I. 0,1958 g Subst. = 0,4608 g $CO_2$ = 0,12567 g C
und = 0,0936 g $H_2O$ = 0,0104 g H
0,2072 g Subst. = 18 ccm N bei 20° u. 746 mm Bar.
II. 0,2184 g Subst. = 19 ccm N bei 20° u. 747 mm Bar.

| | Gefunden: | | Berechnet für: |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_3H_5(O.CO.NHC_6H_5)_3$ |
| C | 64,15 % | — | 64,14 % |
| H | 5,31 % | — | 5,12 % |
| N | 10,01 % | 9,87 % | 9,63 % |

Die Verbindung bildet sich daher nach der Gleichung:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3CO.NC_6H_5 = C_3H_5(O.CO.NHC_6H_5)_3$$

sodass also im Glycerin alle Hydroxyle ersetzt werden.

Das Triphenylcarbaminglycerin zeichnet sich, wie auch die weiterhin beschriebenen Analogen, durch sehr grosse Beständigkeit aus. Selbst von Barytwasser oder von Salzsäure wird es beim Kochen nur wenig zersetzt. Um eine über die Constitution Aufschluss gebende vollständigere Spaltung herbeizuführen, wurde daher die

zur Erzielung besserer Benetzbarkeit mit wenigen Tropfen Alkohol angefeuchtete Verbindung mit ihrem 3fachen Gewicht Bariumhydrat und dem 9fachen Gewicht Wasser im Rohr 1—2 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde filtrirt. Das auf dem Filter nach dem Auswaschen mit Wasser ungelöst Gebliebene erwies sich als reines Bariumcarbonat, indem es sich in Salzsäure unter starker Kohlensäureentwickelung klar auflöste. Es war also eine vollkommene Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure eingetreten. Das Filtrat hinterliess nach dem Entfernen des Baryts durch Kohlensäure und Ausschütteln mit Äther, welcher Anilin aufnahm, beim Verdampfen Glycerin. Diese beiden letzten Spaltungsprodukte, welche nach ihrer Isolirung scharf charakterisirt wurden, traten in ungefähr richtigem Mengenverhältniss auf, so dass eine Spaltung, wie sie auch Hofmann bei den Phenylcarbaminsäureestern der einwerthigen Alkohole durch Kochen mit Kalilauge herbeigeführt hat, glatt nach folgender Gleichung stattgefunden hatte:

$$C_3H_5(O \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_3 + 3\,Ba(OH)_2 = 3\,BaCO_3 + 3\,NH_2C_6H_5 + C_3H_8O_3.$$

Die Schwerlöslichkeit und Beständigkeit dieser und der analogen Verbindungen lässt dem Zweifel Raum, ob sie nicht etwa statt als Phenylcyanate als die polymeren Cyanurate oder als Allophanate aufzufassen seien, wie ja auch Baeyer[1]) seine aus Glycerin und Cyansäure analog entstehende Verbindung als Allophanat bezeichnet. Gegen die Auffassung dieser Verbindungen als Allophanate spricht deren procentische Zusammensetzung, obwohl die Differenzen mit den gefundenen Zahlen nicht gerade grosse sind:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 144, 160.

Berechnet für:

Glycerinmonoallophanat.

$$C_3H_5<\begin{matrix}(OH)_2\\ O\,.\,CO\,.\,NC_6H_5\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5\end{matrix}$$

C 61,8 %
H 5,5 %
N 8,5 %

Glycerindiallophanat.

$$C_3H_5<\begin{matrix}OH\\ (O\,.\,CO\,.\,NC_6H_5\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5)_2\end{matrix}$$

C 65,5 %
H 4,9 %
N 9,8 %

Für die Auffassung als Cyanurate, deren Zusammensetzung von der der Cyanate überhaupt nicht verschieden ist, liessen sich beweisende Momente nicht auffinden.

**Tetraphenylcarbaminerythrit.**

$C_4H_6(O\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5)_4$.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man unter Anwendung von 4 Molekülen Phenylcyanat auf 1 Molekül Erythrit ebenso, wie bei der Glycerinverbindung angegeben. Nur modificirt die Schwerlöslichkeit des entstehenden Produktes das Verfahren zur Reinigung insofern, als nach der Entfernung des Phenylcyanats zur Trennung von etwa gebildetem Diphenylharnstoff nicht aus Alkohol umkrystallisirt sondern mehrmals damit ausgekocht wird.

Nach dem Trocknen erhält man so eine weisse, mikrokrystallinische, elektrische Masse, die in Benzol, Äther, Alkohol, Aceton, Essigäther auch in der Hitze schwer löslich ist. Im Capillarrohr wird sie gegen 210° weich und schmilzt bis 215° unter Gasentwicklung.

Die für die Analyse bestimmte Substanz musste,

da bei der Schwerlöslichkeit der Verbindung nicht umkrystallisirt werden konnte, von vornherein quantitativ gehalten werden und ergab folgende Daten:

0,2084 g Subst. gaben 0,4864 g $CO_2$ = 0,13266 g C
und 0,0988 g $H_2O$ = 0,01098 g H
0,1932 g Subst. gaben 15,5 ccm N bei 20° und 766 mm Barometerst.

| | Gefunden: | Berechnet für: $C_6H_4(O.CO.NHC_6H_5)_4$ |
|---|---|---|
| C | 63,66 % | 64,21 % |
| H | 5,27 % | 5,02 % |
| N | 9,25 % | 9,36 %. |

Das Phenylcyanat ist also auch bei dem Erythrit mit sämmtlichen vier Hydroxylen in Reaktion getreten, übereinstimmend mit dem Verhalten einiger anderer Reagentien auf Hydroxyle wie Salpetersäure, Phosphorpentachlorid und Chlorsulfonsäure, die bei der Einwirkung auf Erythrit Tetrasalpetersäureester, bezw. Tetrachlorid und Tetraschwefelsäure bilden.

Mit Baryt und Wasser (Gewichtsverhältnisse wie bei der Glycerinverbindung) im Rohr 2—3 Stunden auf 160° erhitzt, zerfällt das Tetraphenylcarbaminerythrit anscheinend glatt in Kohlensäure, Anilin und Erythrit.

### Pentaphenylcarbaminquercit.

$C_6H_7(O.CO.NHC_6H_5)_5$.

Erhitzt man Phenylcyanat mit gepulvertem Quercit im Kölbchen bis zum Sieden, so tritt keinerlei Reaktion ein.

Erst nach 2stündigem Erhitzen der Komponenten im Einschlussrohr bei ca. 165° (auf 1 Mol. Quercit 5 Mol. Phenylcyanat) erhält man als Reaktionsprodukt eine feste, schwach gelbliche Masse, welche sich beim Behandeln mit Benzol vollkommen in demselben löst. Diese Lö-

sung scheidet beim Eintragen in Petroleumäther weisse, voluminöse, amorphe Flocken aus, die durch mehrfach zu wiederholendes Lösen in Benzol und Fällen mit Petroleumäther weiter gereinigt werden. Das Fällen muss dabei — namentlich während der ersten Male — langsam und unter stetem Umrühren erfolgen, da sich die Verbindung sonst leicht harzig ausscheidet.

Auf diese Weise erhält man eine weisse, amorphe, äusserst leichte und elektrische Masse, welche unscharf innerhalb der Grade 120—140 schmilzt und mit allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und Petroleumäther, in welchen beiden sie unlöslich ist, zerfliesst.

Im Luftpumpenexsiccator über Schwefelsäure getrocknet, ergab sie folgende Zahlen bei der Analyse:

0,1884 g Subst. gaben 0,4452 g $CO_2$ = 0,12142 g C
und 0,0894 g $H_2O$ = 0,00993 g H
0,1994 g Subst. gaben 15,5 ccm N bei 19° u. 759 mm Barometerst.

| Gefunden: | | Berechnet für: $C_6H_7(O \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_5$ |
|---|---|---|
| C | 64,45 % | 64,82 % |
| H | 5,27 % | 4,87 % |
| N | 9,02 % | 9,21 %. |

Auf Quercit wirkt also Phenylcyanat, wie auch Salpetersäure unter Bildung von Pentasalpetersäurerester und Essigsäureanhydrid unter Bildung von Pentaacetat, entsprechend der Anzahl der Hydroxyle ein, indem es ein Pentaphenylcarbamin bildet.

Mit Baryt tritt unter Einhaltung derselben Bedingungen wie bei der Glycerinverbindung anscheinend glatte Spaltung in Kohlensäure, Anilin und Quercit ein, die einzeln isolirt wurden.

**Pentaphenylcarbaminmannit.**

$$C_6H_8{<}^{OH}_{(O\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5)_5}.$$

Beim Erhitzen von gepulvertem Mannit mit Phenylcyanat — unter Anwendung von 6 Mol. Cyanat auf 1 Mol. Mannit und unter Beobachtung der bei der Glycerinverbindung gegebenen Vorschrift — tritt beim Beginn des Siedens eine heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung die ganze Masse erstarrt ist.

Zur Reinigung des entstandenen Produkts wird etwas nicht in Reaktion getretenes Phenylcyanat mit absolutem Äther oder Benzol entfernt und mit Alkohol, darauf mit Wasser ausgekocht. Der so erhaltene Körper zeichnet sich — ähnlich dem Tetraphenylcarbaminerythrit — durch grosse Beständigkeit und Schwerlöslichkeit aus. Er bildet eine weisse, amorphe Masse, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist und, nach vorherigem Weichwerden gegen 250°, bis 260° unter Gasentwicklung schmilzt.

Bei Herstellung der Analysensubstanz wurde wegen der in Folge ihrer Unlöslichkeit später nicht mehr möglichen Reinigung schon von Anfang an jede Verunreinigung fern gehalten.

Es lieferten mit Proben von drei verschiedenen Darstellungen angestellte Analysen folgende Resultate:

I. 0,2100 g Subst. gaben 0,5484 g $CO_2$ = 0,1327 g C
und 0,0996 g $H_2O$ = 0,01107 g H.
0,2502 g Subst. gaben 19 ccm N bei 22° und 767 mm Barometerst.

II. 0,2380 g Subst. gaben 0,5484 g $CO_2$ = 0,1496 g C
und 0,1130 g $H_2O$ = 0,012556 g H.

III. 0,2172 g Subst. gaben 0,4990 g $CO_2$ = 0,1361 g C
und 0,0996 g $H_2O$ = 0,01107 g H.

Gefunden:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C | 63,19 % | 62,88 % | 62,67 % |
| H | 5,27 % | 5,27 % | 5,09 % |
| N | 8,76 % | — | — |

Berechnet für:

| | $C_6H_8<^{OH}_{(O\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5)_5}$ | $C_6H_8(O\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5)_6$ |
|---|---|---|
| C | 63,32 % | 64,29 % |
| H | 5,03 % | 4,91 % |
| N | 9,01 % | 9,38 % |

Bei der Fähigkeit des Mannits verhältnissmässig leicht unter Wasserabspaltung Anhydride zu bilden schien es nicht ausgeschlossen, dass bei der Darstellung der Verbindung eine solche Wasserabgabe stattgefunden und kein Derivat des Mannits, sondern des Mannitans oder Mannids entstanden war, zumal bei Bildung der früher beschriebenen Verbindungen aus dem Auftreten geringer Mengen Diphenylharnstoff auf einen solchen secundär verlaufenden Process geschlossen werden musste.

In der That differiren die Zahlen eines Tetraphenylcarbaminmannitans nicht viel von den bei der Analyse erhaltenen:

Berechnet für:

| | $C_6H_8{}^{O}_{(O\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5)_4}$ |
|---|---|
| C | 63,76 % |
| H | 5,00 % |
| N | 8,75 % |

Doch konnte die mit einer Wasserabgabe nothwendigerweise Hand in Hand gehende Bildung von Diphenylharnstoff nicht beobachtet werden. Es gelang mir trotz sorgfältigen Suchens nicht, bei irgend einer der mehrmals wiederholten Darstellungen auch nur die geringste Menge eines solchen secundären Produktes aufzufinden.

Es muss daher die entstandene Verbindung als ein Pentaphenylcarbaminmannit angesprochen werden.

Die Einwirkung von Phenylcyanat auf Mannit entspricht demgemäss nicht der Anzahl der Hydroxyle, sondern es treten, abweichend von den anderen Reagentien auf Hydroxyle, die wie Salpetersäure, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure Hexaderivate bilden, nur fünf dieser Gruppen in Reaktion.

Ein anderes Pentaderivat des Mannits, das Pentanitrat, hat Tichanowitsch[1]), aber nur indirekt, aus dem Hexanitrat durch Einleiten von Ammoniak in seine ätherische Lösung erhalten.

Die auch beim Pentaphenylcarbaminmannit durchgeführte Spaltung durch 2—3stündiges Erhitzen mit Baryt im Rohr auf 180° ergab glatten Zerfall analog den früheren Verbindungen in Kohlensäure, Anilin und Mannit.

**Pentaphenylcarbamindulcit.**

$$C_6H_8{<}^{OH}_{(O\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5)_5}.$$

Der dem Mannit isomere Dulcit reagirt unter denselben Bedingungen ebenfalls mit Phenylcyanat. Das auf dieselbe Weise gereinigte Produkt gleicht dem des Mannits sehr. Es bildet ein etwas lockeres, weisses, amorphes Pulver, welches in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und, nach vorherigem Erweichen gegen 250°, bis 252° unter von Gasentwicklung begleiteter Zersetzung schmilzt. Mit Baryt wird die Dulcitverbindung erst beim mehrstündigen Erhitzen auf 180° vollkommen in Kohlensäure, Anilin und Dulcit zerlegt, die wie früher einzeln isolirt wurden.

Die Analyse mit schon während der Darstellung

[1]) Jahresberichte 1864, 582.

analysenrein gehaltener Substanz lieferte folgende Resultate:

0,1948 g Subst. gaben 0,4528 g $CO_2 = 0{,}1235$ g C
und 0,0932 g $H_2O = 0{,}010355$ g H.
0,1910 g Subst. gaben 15 ccm N bei 18° und 767 mm Barometerst.

| | Gefunden: | Berechnet für: $C_6H_8\overset{OH}{(O\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5)_5}$ |
|---|---|---|
| C | 63,39 % | 63,32 % |
| H | 5,25 % | 5,03 % |
| N | 9,07 % | 9,01 % |

Dulcit reagirt also mit Phenylcyanat analog dem Mannit, indem nur 5 Hydroxyle besetzt werden und Pentaphenylcarbamindulcit entsteht.

Ein anderes Pentaderivat und zwar ein Acetat ist indirekt aus dem Dulcitacetochlorhydrin $C_6H_8Cl(OC_2H_3O)_5$ durch Kochen mit Alkohol von Bouchardat[1]) erhalten worden.

### Triphenylcarbaminchinovit.

$C_6H_9O(O\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5)_3$.

Chinovit ist ein zu den Polyalkoholen gehöriger Zucker, der neben Chinovasäure zuerst von Hlasiwetz[2]) bei der Spaltung von Chinovin erhalten worden ist. Liebermann[3]) beschreibt ihn als eine farblose, spröde, glasartige, hygroskopische Masse, der entgegen der von Hlasiwetz aufgestellten Formel $C_6H_{12}O_5$ die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_4$ zukommt.

Gemäss der von Liebermann dargestellten Triacetylverbindung[4]) enthält der Chinovit 3 Hydroxyle, aus

[1]) Annales de chimie et de physique [4] 27.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 111, 183.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 935.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 873.

welchem Grunde zu erwarten war, dass er, der Reaktion mit Phenylcyanat unterworfen, 3 Moleküle des letzteren addiren würde.

Wird getrockneter Chinovit im Kölbchen mit 4 Molekülen Phenylcyanat, wie früher angegeben, erhitzt, so tritt eine wenig heftige Reaktion ein, bei der sich das entstandene Produkt etwas schleimig ausscheidet; gleichzeitig färbt sich die Masse ein wenig dunkel.

Nach dem Entfernen des unverbrauchten Phenylcyanats mittels Benzol und des unangegriffenen Zuckers mittels Wasser wird die gebildete Verbindung mit kaltem Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich ist, geschüttelt und von dem schwerlöslichen, Diphenylharnstoff enthaltenden Rückstand abfiltrirt. Man erhält so eine gelbe bis braune Lösung, die durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und darauf durch Zusatz von Wasser gefällt wird. Dies Aufnehmen mit Alkohol — eventuell auch Kochen mit Thierkohle — und Fällen mit Wasser wird mehrmals wiederholt, bis die Verbindung in weissen Flocken erhalten wird.

Dieselben sind in den meisten Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich, werden im Capillarröhrchen gegen 170° weich und sind bis 185° geschmolzen; bei wenig höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

Beim 1—2stündigen Erhitzen mit Baryt im Rohr auf 150—160° zerfällt die Verbindung quantitativ in Kohlensäure, Anilin und Chinovit. Hier sei noch erwähnt, dass die Bemühungen, den so regenerirten und gereinigten Zucker krystallisirt zu erhalten, ebenso erfolglos waren, wie zu gleichem Zweck schon von Liebermann mit dem aus der Acetylverbindung wiedergewonnenen Zucker angestellte Versuche.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,2156 g Subst. gaben 0,5072 g $CO_2$ = 0,1383 g C
und 0,1144 g $H_2O$ = 0,01271 g H
0,2040 g Subst. gaben 14,5 ccm N bei 18° und 752 mm Barometerst.

| Gefunden: | | Berechnet für: $C_6H_9O(O.CO.NHC_6H_5)_3$ |
|---|---|---|
| C | 64,16 % | 64,16 % |
| H | 5,89 % | 5,34 % |
| N | 8,12 % | 8,31 % |

Hier reagirt Phenylcyanat also wieder auf alle vorhandenen Hydroxyle unter Bildung von Triphenylcarbaminchinovit.

**Verhalten der wahren Zucker gegen Phenylcyanat.**

Aus der bei der Darstellung vorstehender Verbindungen meistentheils auftretenden Wasserabspaltung und der dadurch bedingten Bildung von Diphenylharnstoff konnte man schliessen, dass sich die polyhydrischen Verbindungen zur Reaktion mit Phenylcyanat um so weniger eignen würden, je leichter sie beim Siedepunkt des letzteren Wasser abspalten.

Es war daher von vornherein unwahrscheinlich, dass die Kohlehydrate, speciell die eigentlichen Zucker, ohne tiefer eingreifende Zersetzung mit Phenylcyanat reagiren würden.

Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Wird Rohr-, Trauben- oder Milchzucker mit Phenylcyanat erwärmt, so bemerkt man bei niedriger Temperatur überhaupt keine Reaktion; erhitzt man aber bis zum Sieden des Phenylcyanats, so tritt unter reichlicher Kohlensäureentwicklung Verharzung oder Verkohlung ein. Aus dem höchst unansehnlichen Reaktionsprodukt konnten stets grössere Mengen einer in Nadeln krystallisirenden Substanz vom Schmelzpunkt 234—35° isolirt werden, die

bei der Kohlenwasserstoffbestimmung folgende Zahlen lieferte:

0,1802 g Subst. gaben 0,4843 g $CO_2 = 0{,}1321$ g C
und 0,0948 g $H_2O = 0{,}01053$ g H

| Gefunden: | Berechnet für: $CO(NHC_6H_5)_2$ |
|---|---|
| C 73,30 % | 73,58 % |
| H 5,85 % | 5,66 % |

Es war also hier die bei den meisten Polyalkoholen in geringem Umfange als secundär verlaufende Reaktion zur Hauptreaktion geworden und in Folge Wasserabspaltung mit dem Phenylcyanat Diphenylharnstoff entstanden nach der Gleichung:

$$2C_6H_5NCO + H_2O = CO(NHC_6H_5)_2 + CO_2.$$

Es schien von Interesse, auch einige Abkömmlinge der Zuckergruppe, welche neben den Hydroxylen noch andere Gruppen enthalten, auf ihr Verhalten gegen Phenylcyanat zu untersuchen. Dazu reizten besonders die drei aus verschiedenen Zuckern erhaltenen Saccharine.

### Phenylcarbaminsaccharin.

$(C_6H_7O_2)(O \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_3 + C_6H_5NCO.$

Das gewöhnliche Saccharin ist das Anhydrid einer von Peligot[1]) zuerst durch Kochen von Dextrose oder Lävulose mit Kalkmilch erhaltenen Säure, der Saccharinsäure, welcher, wie die Untersuchungen von Kiliani[2]) und von Liebermann und Scheibler[3]) gezeigt haben, die Constitution

$$CH_2(OH) - CH(OH) - CH(OH) - \underset{\displaystyle CO \cdot OH}{\underset{|}{C}}(OH) - CH_3$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 196.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 218, 361 u. Ber. 15, 2953.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1821.

zukommt, und von der sich für das Saccharin als ein $\gamma$ Lakton die Constitution

$$\begin{array}{l} CH_2(OH) - CH - CH(OH) - C(OH) - CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O \text{———————} CO \end{array}$$

ableitet.

Es war daher zu erwarten, dass dasselbe, der Reaktion mit Phenylcyanat unterworfen, entsprechend den drei Hydroxylen drei Moleküle davon addiren würde.

Wird gepulvertes Saccharin mit Phenylcyanat im Kölbchen erhitzt, so tritt keinerlei Reaktion ein, obwohl das Saccharin gelöst wird. Erst beim zweistündigen Erhitzen im Rohr auf 165° (auf 1 Molekül Saccharin 4—5 Moleküle Phenylcyanat) erhält man als Reaktionsprodukt eine schwach gelbliche, in Nadeln krystallisirte, feste Masse; beim Oeffnen des Rohres zeigt sich geringer Druck von Kohlensäure. Zur Entfernung des nicht verbrauchten Phenylcyanats wird mit Benzol ausgewaschen, etwa gebildeter Diphenylharnstoff und unangegriffenes Saccharin durch Auskochen mit Alkohol und Wasser entfernt.

Die wenn auch nur geringe Löslichkeit in Aceton gestattet, das Produkt umzukrystallisiren. Zu diesem Zweck wird es in einer grösseren Menge dieses Lösungsmittels gelöst, zu der heissen Lösung heisses Wasser bis zur beginnenden Trübung gegeben, letztere durch erneuten Acetonzusatz zum Verschwinden gebracht und der Acetonüberschuss durch Kochen bis zur beginnenden Ausscheidung verjagt.

Auf diese Weise erhält man die Saccharinverbindung in schönen, seideglänzenden, verfilzten Nädelchen, die im Capillarrohr zwischen 230 und 240° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind schwer löslich in Benzol und Alkohol, etwas leichter löslich in Aceton und sehr leicht löslich in heissem Anilin, von welchem die Verbindung beim Kochen nicht verändert wird.

Die folgenden Analysen wurden mit Substanzen von vier verschiedenen Darstellungen ausgeführt. I. war nicht umkrystallisirt:

I. 0,1836 g Subst. gaben 0,4268 g $CO_2$ = 0,1164 g C
und 0,0862 g $H_2O$ = 0,009578 g H
0,2456 g Substanz gaben 18,5 ccm N bei 25° u. 760 mm Barometerst.
II. 0,1994 g Subst. gaben 0,4658 g $CO_2$ = 0,12707 g C
und 0,0910 g $H_2O$ = 0,01011 g H
III. 0,1938 g Subst. gaben 0,4538 g $CO_2$ = 0,12376 g C
und 0,0888 g $H_2O$ = 0,009867 g H
0,2312 g Subst. gaben 17,5 ccm N bei 24° und 756 mm Barometerst.
IV. 0,1648 g Subst. gaben 0,3842 g $CO_2$ = 0,1084 g C
und 0,0754 g $H_2O$ = 0,008378 g H

Gefunden:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C | 63,39 % | 63,72 % | 63,86 % | 63,60 % |
| H | 5,21 % | 5,07 % | 5,09 % | 5,08 % |
| N | 8,53 % | — | 8,57 % | — |

Berechnet für:

| | $C_6H_{10}O_5 + 4C_6H_5NCO$ | $C_6H_{10}O_5 + 3C_6H_5NCO$ |
|---|---|---|
| C | 63,95 % | 62,43 % |
| H | 4,70 % | 4,81 % |
| N | 8,77 % | 8,09 % |

Obige Zahlen sprechen deutlich für eine Verbindung von einem Molekül Saccharin mit 4 Molekülen Phenylcyanat.

Da nun aber das Saccharin nur über 3 Hydroxyle verfügt, so kann das vierte Molekül Phenylcyanat offenbar nur an die Laktonverbindung getreten sein, etwa nach folgendem Schema, worin Ph den Phenylcarbaminrest — CO . $NHC_6H_5$ bedeutet:

$CH_2(OPh) - CH - CH(OPh) - C(OPh) - CH_3$

$O - CO - NC_6H_5 - CO$

Behufs Gewinnung einer weiteren Stütze für die Zusammensetzung der Saccharinverbindung wurde eine Zerlegung derselben mittelst ammoniakalischen Chlorbariums quantitativ durchgeführt und die aus der Zersetzung der Phenylcyanatreste resultirende Kohlensäure als $BaCO_3$ gewogen. 0,3842 g der Verbindung wurden im Rohr aus schwer schmelzbarem Glase zunächst mit wenig Alkohol angefeuchtet, um sie benetzbar zu machen, und mit einem Überschuss gesättigter Chlorbariumlösung 5 Stunden gegen 200° erhitzt.

Das Gewicht des ausgeschiedenen $BaCO_3$, der sich in Salzsäure vollkommen klar löste, betrug 0,4746 g = 123,5 %, also genau übereinstimmend mit der für eine Verbindung $C_6H_{10}O_5 + 4 C_6H_5NCO$ berechneten Menge von 123,5 %.

Mit Baryt im Rohr auf 160—170° erhitzt, wird die Verbindung anscheinend glatt in Kohlensäure, Anilin und saccharinsaures Barium zerlegt. Letzteres, von dem fast genau die theoretisch verlangte Menge erhalten wurde, bildete eine spröde, glasartige Masse, welche durch Zersetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure Saccharin ergab.

Versuche, in dem Jodwasserstoffsäurereduktionsprodukt des Saccharins, dem $\alpha$ Methylvalerolakton, die Laktonbindung mit Phenylcyanat in Reaktion zu bringen, hatten denselben negativen Erfolg, wie bei einigen anderen dieser Einwirkung unterworfenen Körpern mit laktonartiger Bindung.

Aus dem Misslingen dieser Versuche braucht indessen nicht auf die Unmöglichkeit der Existenz einer solchen Verbindung geschlossen zu werden, zumal in dem Phenylsenfölglycolid ein ähnlich konstituirter Körper vorliegt. Denn aus seiner Constitutionsformel

$$\overbrace{S - CO - NC_6H_5 - CO}^{CH_2}$$

erhellt, dass, wie in der Saccharinverbindung die Kette $-O-CO-NC_6H_5-CO-$ durch drei Kohlenstoffatome geschlossen anzunehmen ist, er die analoge Kette $-S-CO-NC_6H_5-CO-$ durch ein Kohlenstoffatom geschlossen enthält und daher gewissermassen ein Additionsprodukt einer hypothetischen Verbindung

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO{-}{-}S \end{matrix}$$

mit Phenylcyanat darstellt.

Das Phenylsenfölglycolid entsteht nach Liebermann und Voeltzkow[1]) beim Erhitzen gleicher Moleküle Phenylsenföl und Chloressigsäure mit etwas Alkohol, oder beim Erhitzen von Phenylthiourethan mit Chloressigsäure und Alkohol und erleidet beim Kochen mit Barytwasser eine der Saccharinverbindung analoge Spaltung in Kohlensäure, Anilin und Thioglycolsäure.

### Phenylcarbaminisosaccharin.

$(C_6H_7O_2)(O\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5)_3 + C_6H_5NCO.$

Dubrunfaut[2]) entdeckte unter den Produkten der Einwirkung von Kalkhydrat auf Maltose eine einbasische Säure, welche Cuisinier[3]) auch aus dem Milchzucker erhielt und in ein Anhydrid umwandelte, das er als ein völliges Analogon des von Peligot entdeckten Saccharins erkannte und desshalb als Isosaccharin bezeichnete.

Nach den Untersuchungen von Kiliani[4]) ist dasselbe das Lakton einer Säure, die wie die Saccharinsäure ein Tetraoxyderivat der Methylpropylessigsäure ist, auf welche die Hydroxyle folgendermassen vertheilt sind:

$$\begin{matrix} CH_2(OH) - CH(OH) - CH_2 - C(OH) - CH_2(OH) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO\,.\,OH. \end{matrix}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 207, 127.
[2]) Moniteur scientifique 1882, 520.
[3]) Ebendaselbst 521.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 631 u. 2514.

Es schien daher nicht unwahrscheinlich, dass Isosaccharin analog dem Peligot'schen Saccharin unter Addition von 4 Molekülen Phenylcyanat reagiren würde.

Wird gepulvertes Isosaccharin mit 4 Molekülen Phenylcyanat im Rohr auf ca. 165° erhitzt, so erhält man ein gelbliches, durchsichtiges, etwas zähes Reaktionsprodukt. Dasselbe wird möglichst schnell mit Benzol verrieben, digerirt, abfiltrirt und ausgewaschen. Der auf dem Filter bleibende voluminöse, gallertartige Rückstand wird nach dem Absaugen auf Porcellan mit Wasser ausgekocht, in Alkohol gelöst und zu der heissen Lösung heisses Wasser bis zur Trübung gegeben. Beim Erkalten scheidet sich eine weisse, voluminöse, etwas gallertartige Masse aus, die, bei 120° getrocknet, ein amorphes, weisses Pulver bildet, das im Capillarrohr gegen 180° weich wird und bei 181° geschmolzen ist. In Wasser unlöslich, geht es mit den meisten Lösungsmitteln leicht in Lösung.

Die Analyse ergab dieselben Zahlen wie für die Saccharinverbindung, sodass also auch hier ein Additionsprodukt mit 4 Molekülen Phenylcyanat vorliegt und daher eine Inanspruchnahme der Laktonbindung angenommen werden muss.

0,1934 g Subst. gaben 0,4528 g $CO_2$ = 0,1235 g C
und 0,0886 g $H_2O$ = 0,00984 g H.
0,2012 g Subst. gaben 15 ccm N bei 23° und 765 mm Barometerst.

| | Gefunden: | Berechnet für: $C_6H_{10}O_5 + 4\,C_6H_5NCO$. |
|---|---|---|
| C | 63,85 % | 63,95 % |
| H | 5,09 % | 4,70 % |
| N | 8,58 % | 8,77 % |

Mit Baryt im Rohr auf 150° erhitzt, wird Phenylcarbaminisosaccharin anscheinend glatt in Kohlensäure, Anilin und isosaccharinsaures Barium zerlegt, aus welchem

mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure Isosaccharin erhalten wurde.

**Phenylcarbaminmetasaccharin.**

$(C_6H_7O_2)(O \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_3 + C_6H_5NCO.$

Kiliani[1]) hat gelegentlich der Darstellung von Isosaccharin aus Milchzucker aus den Mutterlaugen des isosaccharinsauren Kalkes das Kalksalz einer weiteren Saccharinsäure isolirt, die sich nach den Untersuchungen dieses Forschers[2]), zum Unterschied von den beiden anderen Saccharinsäuren, als ein Tetraoxyderivat von der normalen Capronsäure ableitet und ebenfalls ein Lakton zu bilden im Stande ist, das als Metasaccharin bezeichnet wird.

Es musste von Interesse sein, auch dies Saccharin auf sein Verhalten gegen Phenylcyanat zu untersuchen und festzustellen, ob hier ebenfalls eine Addition von 4 Molekülen stattfindet.

Metasaccharin reagirt beim Erhitzen mit Phenylcyanat im Rohr auf ca. 165° unter Bildung eines spröden, durchsichtigen, gelblichen Produktes, das, auf dieselbe Weise wie bei der Isosaccharinverbindung gereinigt, ein amorphes, weisses Pulver bildet, welches in den meisten Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich ist. Es wird bei 205° weich und ist bei 210° geschmolzen.

Im Rohr mit Baryt auf 150° erhitzt tritt glatte Spaltung in Kohlensäure, Anilin und metasaccharinsaures Barium ein. Aus letzterem konnte durch Zerlegen mit der berechneten Menge Schwefelsäure Metasaccharin regenerirt werden. Die Analyse lieferte auch hier auf ein Additionsprodukt mit 4 Molekülen Phenylcyanat gut stimmende Zahlen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2625.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 642.

I. 0,1832 g Subst. gaben 0,4262 g $CO_2$ = 0,11624 g C
und 0,0846 g $H_2O$ = 0,0094 g H.
0,2034 g Subst. gaben 15 ccm N bei 24° und 765 mm Barometerst.
II. 0,1854 g Subst. gaben 0,4336 g $CO_2$ = 0,11825 g C
und 0,0878 g $H_2O$ = 0,00975 g H.

| | Gefunden: | | Berechnet für: |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_6H_{10}O_5 + 4C_6H_5NCO$ |
| C | 63,45 % | 63,78 % | 63,95 % |
| H | 5,13 % | 5,26 % | 4,70 % |
| N | 8,49 % | — | 8,77 % |

Diese Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte des Phenylcyanats mit den drei isomeren Saccharinen kann als weitere Stütze dienen für die Auffassung als Additionsprodukte mit vier Molekülen Phenylcyanat, von denen drei sich an die gleiche Anzahl Hydroxyle angelagert haben, während das vierte Molekül vielleicht in der oben angegebenen Weise an die Laktonbildung getreten ist.

---

Auf das Studium der Einwirkung von Phenylcyanat auf die mehrwerthigen Phenole habe ich verzichtet, weil Herr Professor Hofmann, als ich bereits die fetten Polyalkohole der Reaktion unterworfen hatte, in einer kurzen Notiz, in welcher er das Reaktionsprodukt von Phenylcyanat auf Resorcin beschreibt, auf in seinem Laboratorium in gleicher Richtung anzustellende Untersuchungen hingewiesen hatte[1]).

Snape[2]) hat diese Untersuchungen, deren Resultate ich hier kurz zusammenstelle, ausgeführt und konnte meistens durch 10—16stündiges Erhitzen im Einschluss-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 518.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2428.

rohr auf 100° eine Verbindung zwischen Phenylcyanat und dem betreffenden Phenol herbeiführen. Er beschreibt die dabei erhaltenen Produkte als weisse krystallinische Körper, welche, unlöslich im Wasser, meist leicht von Alkohol, Äther, Essigäther und Chloroform aufgenommen werden und beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Phenylcyanat und das betreffende Phenol zerfallen.

Die von ihm aus den 3 isomeren Dioxybenzolen Resorcin, Brenzkatechin und Hydrochinon erhaltenen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_4(OCONHC_6H_5)_2$, sowie das Produkt eines Trioxybenzols, des Pyrogallols, $C_6H_3(OCONHC_6H_5)_3$ lassen erkennen, dass immer eine der Anzahl der Hydroxylgruppen gleiche Addition von Phenylcyanatmolekülen stattgefunden hatte.

Ausser diesen reinen Phenolen hat Snape auch einige Benzolderivate, welche neben einer Hydroxylgruppe noch andere Substituenten enthalten, der Reaktion mit Phenylcyanat unterworfen.

Aus dem Salicylaldehyd und der Salicylsäure gelang es ihm nicht, Phenylcarbaminderivate zu bilden; beide lieferten durch Wasserabspaltung viel Diphenylharnstoff. Dagegen erhielt er aus Salicylsäuremethylester, in welchem durch Besetzung der Carboxylgruppe eine Wasserabspaltung verhindert ist, die Verbindung $CH_3OCOC_6H_4(OCONHC_6H_5)$.

Wie ein von Snape mit Benzoesäure angestellter Versuch zeigt, addirt sich Phenylcyanat nicht an das Hydroxyl der Carboxylgruppe; es entstand vielmehr in diesem Falle unter Wasserabspaltung Benzoesäureanhydrid und Diphenylharnstoff.

Eugenol

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_5\\OCH_3\\OH\end{cases}$$

reagirte unter Bildung von

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_5\\OCH_3\\O\,CO\,NHC_6H_5.\end{cases}$$

Wie nach A. W. Hofmann die Merkaptane der Fettreihe, so vermag auch das Phenylmerkaptan mit Phenylcyanat zusammenzutreten zu der entsprechenden Phenylcarbaminthioverbindung

$$CO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\SC_6H_5.\end{matrix}$$

Wie Snape ferner nachgewiesen hat, wirkt Phenylcyanat auch auf die beiden Phenole der Naphtalinreihe, das $\alpha$ und $\beta$ Naphtol, ein, indem die entsprechenden isomeren Verbindungen

$$CO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_{10}H_7\end{matrix}$$

gebildet werden.

Ich habe noch einen complicirteren phenolähnlichen Körper, das Quercetin, der Reaktion mit Phenylcyanat unterworfen und dabei ein

**Pentaphenylcarbaminquercetin**

$C_{24}H_{11}O_6(O\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5)_5$

erhalten. Während bei 120° getrocknetes Quercetin beim Erhitzen mit Phenylcyanat im Kölbchen bis zum Sieden unverändert bleibt, erhält man beim mehrstündigen Erhitzen im Einschlussrohr auf 160° als Reaktionsprodukt eine schwach gelbliche, theilweise dunklere, amorphe Masse.

Dieselbe wird zur Entfernung des überschüssigen Phenylcyanats mit Benzol ausgewaschen, und das unangegriffene Quercetin nebst etwa gebildetem Diphenylharnstoff durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol entfernt. Das dabei zurückbleibende Phenylcarbamin-

quercetin ist eine schwach gelbliche, amorphe Masse, die in allen Lösungsmitteln unlöslich ist und bei 200 bis 205° schmilzt.

Von kochendem Anilin wird es unter Zersetzung gelöst, und aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten die charakteristischen, bei 234° schmelzenden Nadeln des Diphenylharnstoffs aus, der offenbar aus dem Zusammentritt des Anilins mit abgespaltenen Phenylcarbaminresten folgendermassen sich bildet:

$$- - - - O\,CO\,NHC_6H_5 + HNHC_6H_5 =$$

$$- - - OH + CO < \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5. \end{matrix}$$

Kochendes Alkali löst die Verbindung unter Abspaltung von Kohlensäure und Anilin, doch konnte aus der alkalischen Flüssigkeit durch Übersättigen mit Säure kein Quercetin gefällt werden; dieselbe blieb vollkommen klar. Auch bei der oben erwähnten Spaltung mit Anilin wurde kein Quercetin erhalten.

Eine Zerlegung in Quercetin, Anilin und Kohlensäure gelang erst mit Baryt im Rohr bei 170°; indessen verläuft auch diese Spaltung nicht glatt. Bei einem quantitativen Versuch, sie zur Entscheidung über die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung zu benutzen, wurde nur ungefähr die Hälfte der nach den Resultaten der Elementaranalyse berechneten Quercetinmenge erhalten.

Zur Herstellung der Analysensubstanz wurde, da wegen Unlöslichkeit der Verbindung nicht umkrystallisirt werden konnte, von durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol sorgfältig gereinigtem Quercetin ausgegangen und bei der Darstellung jede Verunreinigung ferngehalten.

Die mit Proben von verschiedenen Darstellungen

angestellten Analysen ergaben auf ein Additionsprodukt mit 5 Molekülen Phenylcyanat gut stimmende Zahlen.

I. 0,1874 g Subst. gaben 0,4500 g $CO_2 = 0,1227$ g C
und 0,0726 g $H_2O = 0,008067$ g H
0,1714 g Subst. gaben 10 ccm N bei 23° und 757 mm Barometerst.

II. 0,1912 g Subst. gaben 0,4600 g $CO_2 = 0,12546$ g C
und 0,0736 g $H_2O = 0,008178$ g H
0,2354 g Subst. gaben 13,5 ccm N bei 20° und 757 mm Barometerst.

| | Gefunden: | | Berechnet für: |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{24}H_{16}O_{11} + 5\,C_6H_5NCO$ |
| C | 65,49 % | 65,62 % | 65,86 % |
| H | 4,30 % | 4,27 % | 3,83 % |
| N | 6,55 % | 6,53 % | 6,51 % |

Allerdings kann die Analyse für diesen Fall kaum genügend entscheidend sein, da die Differenz in der procentischen Zusammensetzung für die verschiedenen Additionsprodukte keine grosse ist. Es berechnen sich für:

| | $C_{24}H_{16}O_{11} + 4\,C_6H_5NCO$ | $C_{24}H_{16}O_{11} + 6\,C_6H_5NCO$ |
|---|---|---|
| C | 65,27 % | 66,33 % |
| H | 3,76 % | 3,86 % |
| N | 5,85 % | 7,04 % |

Doch kann man wohl bei der guten Übereinstimmung der mit Substanzen verschiedener Darstellungen angestellten Analysen sich ohne grosses Risiko für ein Pentaphenylcarbaminquercetin entscheiden.

Danach würde das Reaktionsvermögen des Phenylcyanats gegenüber dem Quercetin hinter der Anzahl der Hydroxyle zurückbleiben, von denen man nach den Untersuchungen von Herzig[1]) in Folge der Existenz

[1]) Monatshefte für Chemie 5, 72—98. Vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1680.

eines Hexaäthyl- und Hexamethyl-quercetins und eines Octacetylquercetins mindestens 6, wahrscheinlich sogar 8 als vorhanden anzunehmen hat.

### Diphenylcarbaminflavopurpurin.

$C_{14}H_6O_3(O.CO.NHC_6H_5)_2$.

Die Reaktionsfähigkeit der Hydroxyle gegenüber dem Phenylcyanat ist auch in den Verbindungen mit condensirten Benzolkernen noch nicht vollkommen abgeschwächt. Snape stellte, wie schon erwähnt wurde, die Phenylcarbaminverbindungen des $\alpha$ und $\beta$ Naphtols dar.

Ich habe auch aus einem Anthracen- resp. Anthrachinonderivat, dem Flavopurpurin $C_{14}H_5(OH)_3O_2$, ein Additionsprodukt erhalten, das sich allerdings gegenüber den früher beschriebenen Verbindungen schon durch bedeutend geringere Beständigkeit auszeichnet.

Zu seiner Darstellung werden Flavopurpurin und Phenylcyanat im Überschuss im Einschlussrohr mehrere Stunden auf 165° erhitzt. Nach Fortnahme des überschüssigen Phenylcyanats durch Benzol wird das Produkt mehrmals mit Alkohol, darauf mit Eisessig und zuletzt wieder mit Alkohol ausgekocht.

Die so rein erhaltene Verbindung bildet gelbliche, unter dem Mikroskop durchsichtig erscheinende Blättchen, die unlöslich in allen Lösungsmitteln sind. Kochendes Anilin löst sie unter Zersetzung in Flavopurpurin und Diphenylharnstoff.

Alkali — selbst schon ganz verdünntes — löst die Verbindung nur unter Zerlegung in Kohlensäure, Anilin und Flavopurpurin. Diese Spaltung verläuft so glatt, dass sie zur Entscheidung über die Zusammensetzung benutzt werden konnte.

Zu diesem Zwecke wurden 0,7516 g Analysensubstanz in der Wärme in verdünnter Kalilauge, die,

um nach dem Übersättigen mit Salzsäure keinen zu grossen Überschuss von Chlorkalium zu haben, nur wenig mehr wie die für die Zersetzung berechnete Menge KOH enthielt, gelöst, einige Zeit digerirt und mit Salzsäure unter Vermeidung eines zu grossen Überschusses übersättigt. Nach dem Abfiltriren des abgeschiedenen Flavopurpurins auf ein bei 110° getrocknetes Filter wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis sich das Abfliessende als chlorfrei erwies. Die Menge des stickstoff- und aschefreien Flavopurpurins betrug nach dem Trocknen bis zum constanten Gewicht 0,3884 g = 51,7 %. Es berechnen sich für ein Additionsprodukt mit zwei Molekülen Phenylcyanat $C_{14}H_6O_3(O \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_2$ = 51,8 % Flavopurpurin, also in sehr guter Übereinstimmung mit dem Versuch.

Diese Zusammensetzung wird auch durch die Analyse bestätigt, die folgende Zahlen lieferte:

0,1768 g Subst. gaben 0,4383 g $CO_2$ = 0,11962 g C
und 0,0612 g $H_2O$ = 0,0068 g H
0,2362 g Subst. gaben 11,2 ccm N bei 23° und 763 mm Barometerst.

| Gefunden: | | Berechnet für: $C_{14}H_6O_3(O \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_2$ |
|---|---|---|
| C | 67,66 % | 68,01 % |
| H | 3,84 % | 3,64 % |
| N | 5,44 % | 5,66 % |

Phenylcyanat besetzt also im Flavopurpurin von den drei vorhandenen nur zwei Hydroxyle.

---

Nach den Erfahrungen am Phenylcyanat schien es nicht unmöglich, dass das Phenylsenföl ähnliche Verbindungen ergeben möchte. Ein Versuch, den Herr Volkmann auf Veranlassung des Herrn Professor Lieber-

mann in dessen Laboratorium mit dem Glycerin angestellt hat, lieferte zwar ein hübsch krystallisirtes Reaktionsprodukt, das sich aber bei der näheren Untersuchung und bei der Analyse als Diphenylthioharnstoff erwies.

| | Gefunden: | | Berechnet für: |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $CS(NHC_6H_5)_2$ |
| C | 69,0 % | 68,5 % | 68,4 % |
| N | 5,5 % | 5,7 % | 5,3 % |
| N | 12,5 % | 12,8 % | 12,3 % |
| S | 12,8 % | — | 14,0 % |

Das Glycerin wirkt also unter Wasserabgabe zersetzend auf das Senföl ein nach der Gleichung:
$2\,C_6H_5NCS + 2\,H_2O = CS(NHC_6H_5)_2 + CO_2 + H_2S$,
wie auch die Bildung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zeigte.

---

Das Hauptresultat, welches die vorliegenden Untersuchungen ergeben, lässt sich kurz in folgende Worte zusammenfassen:

Das Phenylcyanat wirkt, wie auf einwerthige fette und aromatische Alkohole, auch auf Körper mit mehreren Hydroxylgruppen ein, indem es sich in zahlreichen Fällen in einer der Zahl der Hydroxyle gleichen Anzahl von Molekülen hinzuaddirt, ohne dass indessen diese Zahl in allen Fällen erreicht würde.

Es ist daher das Phenylcyanat als Mittel für die Bestimmung der Zahl der Hydroxyle in Oxyverbindungen nicht geeignet und kann, nach vorangegangener Ermittelung der Hydroxylgruppen durch andere Reaktionen, höchstens zur Kontrolle benutzt werden.

---

Vorstehende Untersuchung habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. C. Liebermann in dem unter seiner Leitung stehenden Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die Anregung zu dieser Arbeit und für die mir in wohlwollender Weise ertheilten werthvollen Rathschläge auch an dieser Stelle meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.